EXPOSÉ DES TITRES

ET DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ÉMILE LEIDIÉ,

Agrégé de Chimie et Toxicologie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris,
Pharmacien en chef de l'Hôpital Necker.



Candidat à l'Académie de Médecine
(Section de Pharmacie)

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

TITRES ET FONCTIONS.

GRADES UNIVERSITAIRES.

Bachelier ès Lettres (Faculté des Lettres de Dijon).
Bachelier ès Sciences (Faculté des Sciences de Paris).
Licencié ès Sciences physiques (Faculté des Sciences de Paris).
Docteur ès Sciences physiques (Faculté des Sciences de Paris).
Pharmacien de 1re classe (École Supérieure de Pharmacie de Paris).
Agrégé de Chimie et Toxicologie à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris.

FONCTIONS UNIVERSITAIRES

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Préparateur aux Travaux pratiques de Chimie (2e année).
(Novembre 1879 à Décembre 1882.)

Maître de Conférences et Chef des Travaux pratiques de Chimie de 1re année (Concours de 1882).
(Janvier 1883 à Novembre 1889.)

Agrégé de Chimie et Toxicologie. (Classé le premier à la suite du concours de 1889.)
(Novembre 1889 à Novembre 1899.)

Inspection des Établissements assujettis (5e Commission).
(1897 à 1900.)

ENSEIGNEMENT:

Cours. — Pendant ma période décennale d'agrégation, MM. les Professeurs Riche et Jungfleisch m'ont fait plusieurs fois l'honneur de

m'appeler à les suppléer. J'ai professé aussi, en remplacement de MM. les Professeurs titulaires :

En 1890-1891.	Cours de Chimie minérale.......	9 leçons.	(Métaux.)
1890-1891.	» Toxicologie...........	8 »	(Métaux et Alcaloïdes.)
1891-1892.	» Chimie minérale.......	24 »	(Métalloïdes.)
1894-1895.	» Chimie minérale.......	9 »	(Métaux)

Conférences. — J'ai été en outre chargé, pendant quatre années scolaires consécutives, savoir : 1895-1896, 1896-1897, 1897-1898, 1898-1899, de faire, devant les élèves de l'École de Pharmacie, les *Conférences préparatoires au Cours de Chimie organique* professé par M. Jungfleisch.

FONCTIONS HOSPITALIÈRES.

Interne en Pharmacie des Hôpitaux de Paris.
(Avril 1877 à Avril 1881.)

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker.
(En fonctions depuis le 20 Avril 1881.)

SOCIÉTÉS SAVANTES. — DISTINCTIONS HONORIFIQUES.

Lauréat de l'École de Pharmacie de Paris.
Lauréat des Hôpitaux de Paris. (Médaille d'argent, 1re division.)
Lauréat de la Société de Pharmacie de Paris.
Professeur honoraire et Médaille d'honneur de l'École de Pharmacie Brixton de Londres.

Membre de la Société chimique de Paris (1884).
Membre de la Société de Thérapeutique (1895).
Société de Pharmacie de Paris : Membre résident (1883).
» Secrétaire annuel (1892).
» Président (1899).

Officier d'Académie (12 juillet 1888).
Officier de l'Instruction publique (20 avril 1895).

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR M. É. LEIDIÉ.

1882.

Recherches sur les courbes de solubilité dans l'eau des différentes variétés d'acide tartrique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 87).

Recherches mathématiques et expérimentales sur les courbes de solubilité des différentes variétés d'acide tartrique (Thèse présentée et soutenue devant l'École supérieure de Pharmacie pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de 1re classe).

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. VI, p. 189-195; résumé du Travail précédent.)

1884.

Analyse d'un sang ayant séjourné dans une cavité à l'abri de l'air (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. X, p. 262).

1888.

Sur le sesquichlorure de rhodium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1076).

Sur le sesquisulfure de rhodium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1553).

Recherches sur quelques sels de rhodium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVII, p. 235).

1889.

Recherches sur quelques combinaisons du rhodium (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 257 à 313). Ce Mémoire est la reproduction du Travail qui a fait l'objet de ma Thèse de Docteur ès Sciences physiques, présentée et soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris en novembre 1888.

(*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. L, p. 664; résumé du Travail précédent.)

1890.

Recherches sur les nitrites doubles du rhodium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 106; — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. XXII, p. 289; — *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IV, p. 809; Mémoire détaillé).

1891.

Sur le dosage du rhodium par voie électrolytique (en commun avec A. Joly) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 793).

Recherche et séparation des métaux du platine et, en particulier, du palladium et du rhodium en présence des métaux communs (en commun avec A. Joly) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 1259).

1893.

Sur le poids atomique du palladium (en commun avec A. Joly) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 146).

1894.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du ruthénium (en commun avec A. Joly) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVIII, p. 468).

1895.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés de l'iridium (en commun avec A. Joly) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXX, p. 1341).

1896.

Recherches chimiques sur les urines purulentes (*Annales des maladies des organes génito-urinaires*, t. XIV, p. 650, juillet 1896).

Recherches sur les albuminoïdes des urines purulentes : pyine et mucine (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. IV, p. 97; — *Journal des Connaissances médicales pratiques et de Pharmacologie*, 8e série, t. XV, p. 267). (13 août 1896.)

Recherches sur les nucléines du pus (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. IV, p. 150; — *Journal des Connaissances médicales pratiques et de Pharmacologie*, 8e série, t. XV, p. 331). (8 octobre 1896.)

1898.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du rhodium (en commun avec A. Joly) [1] (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVII, p. 104; — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. VIII, p. 225).

1899.

Sur la purification de l'iridium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIX, p. 214; — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6e série, t. X, p. 163).

Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249).

1900.

Sur les rhodicyanures (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXX. Séance du 8 janvier 1900).

PUBLICATIONS DIVERSES.

Éthers (877 pages. Paris, Dunod, 1886). (*Encyclopédie chimique de Fremy.*)

Mercure et ses composés : *Toxicologie* (143 pages. Paris, 1899). Thèse présentée au concours d'Agrégation du 17 février 1889.

Étude toxicologique sur le mercure (*Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale ;* numéro de juillet 1889).

Dictionnaire universel des Sciences, Lettres et Arts de M. N. Bouillet. 15e édition. Paris, 1896 (Articles de *Pharmacologie, Toxicologie* et *Matière médicale*).

---

[1] Œuvre posthume.

Sur les poids atomiques (revision des travaux faits dans les dix dernières années). (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 6e série, t. V, p. 126, 185, 247, 297, 404, 455, 499, 549, 594, et t. VI, p. 36, 83, 135.)

Platine et métaux de la mine de platine.
Palladium. Paris, Dunod, 1900 (104 pages).
Rhodium. Paris, Dunod, 1900 (106 pages).
Iridium. Paris, Dunod, 1900 (*sous presse*).
(*Encyclopédie chimique de Fremy,* t. III, 17e Cahier, Vol. XXX) [1].

---

[1] La publication de la Monographie des métaux du platine, interrompue successivement par la mort de H. Debray en 1888, puis par celle de A. Joly en 1897, a été reprise par MM. E. Leidié et M. Vèzes. Les articles Pd, Ir, Rh paraîtront au commencement de 1900 réunis en une seule brochure (fascicule 3).

(*Les articles* Pd *et* Rh *sont déposés avec les tirages à part de mes Travaux et Publications.*)

RÉSUMÉ

DES

PRINCIPAUX TRAVAUX SCIENTIFIQUES[1]

DE

M. Émile LEIDIÉ.

I.

TRAVAUX RELATIFS A LA CHIMIE MINÉRALE.

Mes travaux scientifiques relatifs à la Chimie minérale ont porté sur la Chimie des métaux dits *métaux de la mine de platine*.

Ils ont été entrepris en 1886 sous l'inspiration et la direction de H. Debray.

Ce maître, dont la compétence en pareille matière était indiscutable, avait projeté de faire exécuter par ses élèves une revision générale de l'histoire chimique des métaux de la mine de platine. Ses travaux, faits en collaboration avec Sainte-Claire Deville, avaient créé une méthode d'extraction et de séparation bien plus exacte que les anciennes, et permis de rassembler, en quantité assez considérable, les éléments les plus rares de la mine.

Dans le partage de ce travail, Debray m'avait attribué l'étude du rhodium; c'était l'un des moins connus, et, à part de récentes recherches de Jörgensen sur des dérivés tout spéciaux, il avait été peu étudié dans ses combinaisons, depuis les découvertes déjà anciennes de Claus.

(1) L'analyse de mes travaux a été subdivisée par nature de travaux en trois Chapitres : 1° Chimie minérale; 2° Chimie organique; 3° Chimie pathologique.

J'ai étudié principalement les chlorures et les sulfures de rhodium; j'ai découvert plusieurs séries de sels : azotites doubles, oxalates doubles, cyanures doubles à constitution complexe. J'ai fait voir ainsi que le rhodium, s'il se différencie par certains caractères du fer, du manganèse, du chrome et du cobalt qui donnent comme lui un sesquioxyde, se rapproche plus particulièrement des deux derniers, chrome et cobalt; c'est une conclusion qui vient à l'appui de celle de Jörgensen qui a étudié un côté de cette question, savoir les combinaisons purpuréorhodiques, roséorhodiques, et autres analogues, qui trouvent leurs correspondantes chez le chrome et chez le cobalt.

La découverte des azotites doubles du rhodium m'a engagé, dans la suite, à entreprendre avec A. Joly une série de travaux ayant pour but de préparer certains métaux rares à l'état de pureté plus parfaite qu'on ne les avait obtenus jusque-là, de les doser par voie électrolytique, de déterminer certains poids atomiques contestés, et, enfin, d'appliquer à la préparation de certains peroxydes, ou de leurs sels, une réaction générale consistant à décomposer par la chaleur les azotites doubles des métaux du platine.

A la mort de A. Joly, j'ai continué seul cet ordre de recherches, et j'ai travaillé en vue d'arriver d'abord à une nouvelle méthode générale de séparation de ces métaux, puis à l'éclaircissement d'un certain nombre de points restés fort obscurs dans cette histoire chimique des métaux du platine.

I. — Recherches sur le rhodium.

Sur le sesquichlorure de rhodium anhydre.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 1076, et t. CXXIX, p. 1249.
Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 258 à 270.

Lorsque Claus reprit l'étude des chlorures de rhodium décrits par Berzélius (*Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 437), il reconnut qu'il était

impossible, en chauffant le rhodium au rouge sombre dans un courant de chlore, de faire absorber à 100 parties de ce métal plus de 97,67 parties de chlore, quantité inférieure à celle que la théorie prévoit pour la formation d'un sesquichlorure. Il attribua cette différence à l'incertitude qui régnait alors sur la valeur exacte du poids atomique de rhodium (*Neue Beitr. zur Chem. der Platinmetalle*, 1854, p. 63; — *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 79).

Or, en cherchant à préparer les cyanures doubles de rhodium, je reconnus que le sesquichlorure anhydre Rh^2Cl^6 se dissolvait à chaud dans les solutions concentrées de cyanure de potassium; j'eus alors l'idée de traiter par ce réactif un certain nombre d'échantillons de sesquichlorure préparés par la méthode de Claus et qui présentaient tous, d'après l'analyse, une teneur en métal trop élevée. Je reconnus ainsi que tous ces échantillons laissaient un résidu, et que celui-ci était constitué par du rhodium métallique. Ce métal provenait-il d'une combinaison incomplète ou d'une décomposition du chlorure par la chaleur, c'est ce que j'ai cherché à élucider.

L'attaque du rhodium pulvérisé ne s'effectue bien qu'au rouge sombre; celle du rhodium très divisé (noir de rhodium réduit dans l'hydrogène à basse température, rhodium précipité de ses dissolutions par le fer et lavé à l'acide chlorhydrique) commence dès le rouge naissant; mais, dans ces derniers cas, la quantité de chaleur dégagée par la réaction rend rapidement la masse incandescente, et, dans toutes ces circonstances, le corps obtenu, traité par le cyanure de potassium, laisse toujours un résidu de métal; ce résidu est d'autant plus considérable que la température a été plus élevée.

Il y a donc, entre deux intervalles très rapprochés de température, formation du sesquichlorure Rh^2Cl^6 et décomposition partielle de ce sesquichlorure. L'action directe du chlore sur le métal est par conséquent une réaction peu maniable, et l'observation de Claus était exacte.

J'ai cherché ensuite à contrôler la valeur des procédés antérieurement indiqués pour la préparation indirecte du sesquichlorure.

Fellenberg (*Poggendorf Annalen*, t. L, p. 61), en chauffant dans le chlore un sulfure RhS et, en se basant sur les variations de poids du corps obtenu, avait décrit un chlorure $RhCl^2$ dont l'existence a été niée

par Claus. Mais comme l'action du chlore sur les sulfures constitue une méthode générale de préparation des chlorures, j'ai répété cette expérience en chauffant le sulfure anhydre Rh^2S^3 à 440° dans le chlore : à cette température, la réaction, même au bout de vingt-deux heures, n'est pas complète; il est impossible de chasser tout le soufre, même en opérant au rouge sombre, c'est-à-dire à une température à laquelle le sesquichlorure n'est plus stable.

Claus (*Neue Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 180) chauffait fortement un chlorure double alcalin de rhodium avec de l'acide sulfurique concentré, puis traitait par l'eau le produit de la réaction ; le résidu insoluble constituait pour lui le sesquichlorure anhydre. Or, en opérant au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique, en présence d'un grand excès de ce corps, le mélange est en entier soluble dans l'eau et constitué par du sulfate alcalin et du sulfate de rhodium dissous à la faveur de l'excès d'acide; en évaporant jusqu'à siccité le mélange à 440°, pour chasser tout SO^4H^2, le mélange ne renferme plus que du sulfate alcalin et du sulfate de rhodium $Rh^2(SO^4)^3$ peu soluble dans l'eau; à température plus élevée c'est un mélange de sesquioxyde et de sous-sulfate.

Berzélius chauffait le sesquichlorure hydraté jusqu'à ce qu'il ne perdît plus d'eau. Or, en opérant soit en présence de l'air, soit dans un courant d'azote sec, soit dans le vide, ce sesquichlorure se décompose au-dessous de 440°, plus ou moins complètement suivant les conditions de l'expérience, en acide chlorhydrique et en proportions variables de sesquichlorure Rh^2Cl^6 et de sesquioxyde Rh^2O^3.

Voici alors les procédés indirects que j'ai étudiés et dont j'ai vérifié l'exactitude pour la préparation du sesquichlorure anhydre Rh^2Cl^6 :

1° On chauffe à 440° (étuve à vapeur de soufre) dans un courant de chlore, à l'abri de toute trace d'air et d'humidité, l'alliage de rhodium et d'étain $RhSn^3$ préparé suivant les indications de Debray (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1470). Tout le rhodium est transformé en sesquichlorure et l'étain éliminé sous forme de perchlorure.

2° Le sesquichlorure de rhodium, lorsqu'il est hydraté ou combiné aux chlorures alcalins, est soluble dans l'eau. En chauffant ces combinaisons, mais à une température inférieure à celle de la décompo-

sition du sesquichlorure (à 440°) et opérant dans les conditions spéciales que je vais indiquer, le sesquichlorure revient à sa modification insoluble.

a. On chauffe à 440°, dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, après avoir chassé l'air de l'appareil, soit le sesquichlorure hydraté, soit les chlorures doubles de potassium ou de sodium; ces deux derniers sont soumis à des lavages à l'eau, puis desséchés pour enlever le chlorure alcalin. (L'opération ne réussit pas avec le chlorure double ammoniacal, probablement à cause de la formation de chlorure chloropurpuréo-rhodique.)

b. Après avoir déshydraté, dans nn courant de gaz acide chlorhydrique à 180°, le chlorure hydraté, ou dans le vide sec à 100° les chlorures doubles de potassium, de sodium ou d'ammonium, on les chauffe à 440° dans un courant de chlore sec; c'est le chlorure hydraté et le chlorure double ammoniacal dont l'emploi est le plus commode pour éviter les lavages à l'eau et les dessiccations ultérieures.

J'ai montré l'influence d'un grand excès de K Cl ou de Na Cl dans cette réaction; on sait en effet que ces chlorures doubles solubles se préparent en attaquant le métal par le chlore en présence d'un grand excès de chlorure alcalin. Le sesquichlorure Rh^2Cl^6 chauffé avec dix fois son poids de Na Cl, au point de fusion de ce dernier, se transforme presque intégralement en chlorure double soluble dans l'eau.

Le sesquichlorure Rh^2Cl^6 ainsi obtenu est insoluble dans l'eau et dans les acides; il se dissout intégralement dans les solutions concentrées et chaudes de cyanure de potassium pour donner un cyanure double ou rhodicyanure, dans celles d'oxalate neutre de potassium pour donner un oxalate double, dans celles de tartrate neutre de potassium fortement alcalines. J'ai montré que le corps d'apparence cristalline, couleur fleur de pêcher, que l'on obtient en chauffant le sesquichlorure au rouge vif dans un courant rapide de chloro et qui se sublime dans les parties froides de l'appareil, n'est pas un chlorure défini, mais un produit de décomposition du sesquichlorure qui a été entraîné par un phénomène de *volatilisation apparente*.

Sur le sesquichlorure de rhodium hydraté.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 270.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXIX, p. 1249.

Le procédé suivant a l'avantage : 1° sur celui de Berzélius de donner ce chlorure exempt d'alcali; 2° sur celui de Debray d'éviter l'emploi de l'alcool qui est la cause presque inévitable de phénomènes de réduction. Il permet de plus d'éviter la cristallisation préalable d'un chlorure double, et d'opérer directement sur le produit qui résulte de l'attaque du rhodium par le chlore au rouge en présence d'un excès de chlorure de sodium.

Le sel double, ou le produit brut de l'attaque du rhodium par le chlore en présence de NaCl employé en excès, est dissous dans le double de son poids d'eau; la dissolution filtrée est additionnée de son volume d'acide chlorhydrique (solution des laboratoires) et maintenue au froid pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on sépare le liquide d'avec les cristaux de NaCl qui se sont déposés, et l'on y fait passer jusqu'à refus, en refroidissant à 0°, un courant de gaz acide chlorhydrique; on maintient la dissolution, placée dans un vase parfaitement bouché, dans une enceinte voisine de 0°, et, au bout de cinq à six jours, on décante de nouveau. La dissolution est évaporée doucement, à température peu élevée, jusqu'à consistance sirupeuse, puis placée dans le vide au-dessus de fragments de potasse, jusqu'à ce que la matière soit assez sèche pour pouvoir être détachée du vase qui la renferme.

On obtient alors une matière amorphe, rouge brique, très déliquescente; celle-ci, chauffée à l'air, se décompose à partir de 100°-105°, en sesquioxyde Rh^2O^3 et HCl. Au-dessous de 100°, entre 90° et 95°, elle conserve encore $4H^2O$; Claus lui en attribuait $8H^2O$. Pour la transformer en chlorure anhydre, il faut la dessécher dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec; elle est complètement déshydratée à 180°, mais reprend de l'eau quand on n'a pas dépassé cette température; dès 360° (étuve à vapeur de mercure), elle commence à se transformer, dans une atmosphère de chlore ou de gaz acide chlorhydrique, en sa variété anhydre et insoluble Rh^2Cl^6; la transformation est très rapide à 440°.

Sur les chlorures doubles de rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 1077; t. CXI, p. 106.
Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 271.

a. Chlorure de rhodium et de potassium. — La formule de ce sel avait donné lieu à des contestations. J'ai montré que, en réalité, il existait deux chlorures doubles :

1° $Rh^2Cl^6, 4KCl$. — C'est celui qui prend naissance quand on attaque par le chlore au rouge naissant le mélange de rhodium et de chlorure de potassium, et qu'on reprend par l'eau, ou bien quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution renfermant les deux chlorures. C'est aussi un produit de décomposition du chlorure $Rh^2Cl^6, 6KCl$. Il cristallise en prismes orthorhombiques rouge grenat dont la détermination cristallographique a été faite par M. H. Dufet (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 272, et *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XI, p. 215).

2° $Rh^2Cl^6, 6KCl, 3H^2O$ — On l'obtient en décomposant l'azotite de rhodium et de potassium $Rh^2(AzO^2)^6, 6(AzO^2K)$ par le double de son poids d'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Il cristallise par refroidissement. L'eau le décompose et, par évaporation de la dissolution, on obtient des cristaux du chlorure $Rh^2Cl^6, 4KCl$.

b. Chlorure de rhodium et d'ammonium $Rh^2Cl^6, 6AzH^4Cl, 3H^2O$. — Le seul procédé qui le donne exempt de sel ammoniac en excès, consiste à traiter par l'eau le chloronitrate de rhodium et d'ammonium décrit plus bas; celui-ci se décompose en produits divers et la solution, abandonnée à la cristallisation, laisse déposer des cristaux absolument purs de ce chlorure double.

c. Autres chlorures doubles. — Claus prétendait avoir obtenu des chlorures doubles $Rh^2Cl^6, 6HgCl - Rh^2Cl^6, 3PbCl^2 - Rh^2Cl^6, 6AgCl$ — en précipitant un chlorure soluble de rhodium par une solution d'un sel mercureux, d'un sel de plomb ou d'un sel d'argent. Ces précipités n'ont jamais de formule constante; ce sont des mélanges de $HgCl$, de $PbCl^2$ ou de $AgCl$, avec des proportions variables de rhodium.

Sur le chloronitrate de rhodium et d'ammonium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 235. — Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 277.

Lorsque l'on additionne d'un grand excès d'AzH^4Cl les dissolutions de chlorure de rhodium chargées d'eau régale, ou d'un grand excès de AzH^4, AzO^3 les dissolutions de chlorure de rhodium fortement chlorhydriques, et si, après avoir légèrement chauffé les liqueurs, on les abandonne à elles-mêmes, elles laissent déposer, au bout de peu de temps, des écailles d'un rouge violacé semblable à du sesquichlorure de chrome : celles-ci sont recueillies sur un corps poreux et desséchées dans le vide au-dessus de fragments de potasse ou de chaux vive [1].

J'ai constaté dans ce corps la présence des éléments de l'acide nitrique et lui ai assigné la formule

$$(Rh^2Cl^6, 6AzH^4Cl, 2AzH^4O.AzO^5).$$

Ce corps n'est stable que quand il est sec ou qu'il est en présence de l'eau régale. Lorsqu'on le traite par l'eau, il dégage des gaz nitrés et chlorés, la dissolution laisse déposer des cristaux du chlorure double $Rh^2Cl^6, 6AzH^4Cl, 3H^2O$, et les eaux mères renferment du sesquichlorure hydraté.

La formation de ce sel a une grande importance en analyse. En effet, si l'on se sert de la solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque pour précipiter, dans le traitement de la mine de platine, le platine ou l'iridium sous forme de chloroplatinate ou de chloroiridate, il arrivera que si la liqueur est trop chargée en eau régale, le rhodium, au

(1) Th. Wilm avait obtenu accidentellement, dans des conditions à peu près identiques, un corps dont le signalement répondait assez à celui du chloronitrate de rhodium et d'ammonium. Il l'avait décrit comme le sel double d'un chlorure nouveau de rhodium ($Rh^2Cl^6, 8AzH^4Cl, 7H^2O$). Depuis cette époque, Th. Wilm a reconnu lui-même son erreur ainsi que l'exactitude de la formule que j'ai donnée (Th. Wilm, *D. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 3033 et 3039; t. XXVI, p. 143).

lieu de rester dissous, se précipitera en même temps que les deux autres métaux sous forme de chloronitrate.

La formation de ce sel m'amène aussi à dire quelques mots d'un métal décrit en 1877 par Kern, sous le nom de *dawyum*, et qui ne doit être en réalité qu'un mélange en proportions variables d'iridium et de rhodium avec, peut-être, des traces de ruthénium (S. Kern, *Chemical News*, t. XXXVI, p. 4, 114, 155, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 72, 623, 667).

Pour préparer le dawyum, Kern traitait le sable platinifère par la méthode de Bunsen, puis il prenait les eaux mères résiduelles, d'où il croyait avoir éliminé complétement l'iridium, et, pendant qu'elles étaient encore fortement acides, il les chauffait avec un grand excès de chlorhydrate et d'azotate d'ammoniaque. Il obtenait ainsi un précipité d'un rouge foncé; il le calcinait, et obtenait un métal dont les propriétés participaient de celles de plusieurs des métaux du platine.

J'eus de suite l'idée que Kern, étant tombé précisément dans l'écueil que je viens de signaler, n'avait eu qu'un mélange de rhodium et d'iridium avec, peut-être, un peu de platine. Mais je n'osai pas émettre une affirmation aussi positive, n'ayant pas eu son métal à ma disposition. Or, depuis cette époque, en 1896, j'ai eu l'occasion d'examiner pour MM. Matthey, de Londres, un échantillon de prétendu *dawyum*. Je l'ai trouvé composé de :

Iridium	80,59
Rhodium	12,32
Éléments volatils et Ru / Éléments divers et pertes } par différence	7,09
	100,00

Enfin, en 1898, J.-W. Mallet (*Americ. chem. Journ.*, t. XX, p. 776-783) a examiné des cristaux rosés qui répondaient au signalement d'un chlorure double de dawyum et de sodium, et qui avaient été obtenus chez MM. Matthey en évaporant à siccité les eaux mères provenant des traitements de la mine de platine avec un grand excès de AzH^4Cl et de NaCl. Il a trouvé que le métal qui les constituait était un mélange d'iridium et de rhodium (dont il ne donne pas les proportions) avec des traces de fer. Il en a conclu (!) que le dawyum de Kern n'était pas un élément simple, mais un mélange de Ir et de Rh avec des traces de Fe.

Sur le sesquioxyde de rhodium.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 280.

On a admis qu'il existait un protoxyde de rhodium RhO, que l'on obtiendrait soit en grillant le rhodium au contact de l'air (Th. Wilm), soit en décomposant par la chaleur le sesquioxyde anhydre (Claus). Berzélius croyait également à l'existence d'un oxyde salin $3RhO, Rh^2O^3$.

J'ai repris toutes ces expériences, et j'ai obtenu dans chaque cas des chiffres encore différents de ceux qui avaient été donnés par ces auteurs quant à la teneur en oxygène, quoiqu'ils soient assez rapprochés des leurs. L'insolubilité du rhodium et celle de ses oxydes dans tous les acides, quand ils ont été portés à des températures élevées, sont telles, qu'elles ne permettent pas de décider, comme on le fait dans le cas des oxydes du fer, si les composés ainsi obtenus représentent des oxydes chimiquement définis ou bien des mélanges en proportions variables du métal avec l'un de ses oxydes.

Sur le sesquisulfure de rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 1553.
Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 281, 286, 295.
Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. L, p. 664.

En reprenant les expériences de Berzélius (*Traité de Chimie*, t. II, p. 469), de Vauquelin (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXXVIII, p. 195) et de Fellenberg (*Poggend. Ann.*, t. L, p. 63) relatives à la préparation d'un protosulfure de rhodium RhS, j'ai reconnu que ce corps n'était pas une espèce chimique définie, mais un produit de décomposition du sesquisulfure qui prend naissance lorsqu'on chauffe à température élevée soit le sesquisulfure Rh^2S^3, soit le rhodium ou un de ses sels avec du soufre ou une matière susceptible d'en fournir; sa composition n'est jamais d'ailleurs constante, même en se plaçant, pour le préparer, dans des conditions aussi identiques que possible.

J'ai obtenu pour la première fois le sesquisulfure Rh^2S^3. J'ai étudié les conditions de sa formation par voie sèche et par voie humide, et montré que le sulfure préparé par voie humide était en réalité un sulfhydrate de sulfure Rh^2S^3, $3H^2S$ comparable à un oxyde hydraté M^2O^3, $3H^2O$; enfin, j'ai étudié la dissociation de ce dernier en Rh^2S^3 et $3H^2S$ qui est comparable à la déshydratation d'un oxyde hydraté.

a. Sesquisulfure préparé par voie sèche Rh^2S^3. — On l'obtient en chauffant à 360° dans un courant d'acide sulfhydrique sec (bien exempt d'hydrogène et d'acide chlorhydrique) le sesquichlorure Rh^2Cl^6 préparé à la température de 440° par l'un des procédés que j'ai indiqués plus haut. Il serait à craindre, en opérant à 440°, que l'hydrogène sulfuré, qui dès cette température commence à se décomposer en S et H^2, n'agît comme réducteur.

Il résulte également de la décomposition du sulfhydrate de sulfure Rh^2S^3, $3H^2S$ dont je parlerai plus bas.

C'est un corps noirâtre dont l'aspect extérieur est variable suivant qu'il a été préparé avec tel ou tel sesquichlorure. Il n'est stable qu'au-dessous de 500°; toutefois la décomposition complète par la chaleur en est difficile à réaliser; on n'obtient le métal entièrement privé de soufre que par un grillage prolongé suivi d'une fusion au chalumeau oxhydrique dans un creuset de chaux vive. Il est insoluble dans les sulfures alcalins; il n'est attaqué ni par le brome, ni par les acides azotique ou chlorhydrique, ni par l'eau régale.

b. Sesquisulfure préparé par voie humide (sulfhydrate de sulfure Rh^2S^3, $3H^2S$). — Une dissolution de sesquichlorure de rhodium est mise, en vase clos, en présence d'un grand excès d'hydrogène sulfuré. La précipitation complète du métal s'effectue au bout de quelques instants si on la chauffe à 100°, au bout de plusieurs mois seulement si elle est maintenue à la température ordinaire. Dans les deux cas, le résultat final est le même : le corps analysé au sein même de la dissolution où il a pris naissance, afin d'éviter toute oxydation [1], donne, pour les rapports réciproques du soufre et du rhodium, des chiffres voisins de Rh^2S^6. Or ce corps, recueilli, desséché à l'abri de

[1] Les détails de cette méthode indirecte, trop longue à décrire ici en détail et difficile à résumer, sont exposés tout au long : *Ann. Chim. et Phys., loc cit.*, p. 288.

l'air, puis chauffé à 440° dans le vide sec, ne dégage pas de soufre, mais seulement H^2O et SO^2, et le résidu possède alors une composition très voisine de celle d'un sesquisulfure : ce n'est donc pas un polysulfure. Sa constitution est mise en évidence par l'étude de ses produits de dissociation, par celle du changement de propriétés du corps primitif et par celle du corps dissocié.

Ainsi, le sulfhydrate de sulfure $Rh^2S^3, 3H^2S$ est noir brun, très volumineux, insoluble dans les acides chlorhydrique ou azotique, mais très facilement attaquable par le brome et par l'eau régale. Chauffé à 100° avec cinq cents fois son poids d'eau, soit en vase clos, soit au réfrigérant ascendant au sein d'une atmosphère d'azote, il se décompose totalement au bout de vingt heures en Rh^2S^3 et en $3H^2S$. Il change alors de propriétés, il diminue de volume et il devient insoluble dans l'eau bromée, difficilement attaquable par l'eau régale et inoxydable à l'air. Lorsque, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on met en présence des quantités d'un sel de rhodium et d'une solution titrée d'acide sulfhydrique, prises en proportions calculées de façon à obtenir le sesquisulfure Rh^2S^3, le précipité qui se forme tout d'abord est un sulfhydrate de sulfure qu'on peut considérer comme le corps $Rh^2S^3, 3H^2S$ plus ou moins dissocié; puis celui-ci, lentement à la température ordinaire, rapidement à 100°, se décompose, réagit sur le reste du métal en présence, et finalement le précipité possède une composition très voisine de Rh^2S^3. Enfin, la même série de phénomènes se reproduit lorsqu'on emploie un excès de rhodium par rapport à l'hydrogène sulfuré. Le produit primitif est un sulfhydrate de sulfure, le produit final un sesquisulfure. Toutes les fois donc que l'on voudra préparer le sesquisulfure de rhodium Rh^2S^3 par voie humide, il faudra traiter à 100° un sel de rhodium par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour tout précipiter, car la décomposition du sulfhydrate de sulfure s'effectue beaucoup plus facilement sous l'influence d'un excès de métal que sous celle de l'eau seule.

c. Sulfures doubles $Rh^2S^3, 3M'^2S$. — Lorsqu'on chauffe, en vase clos, vers 100°, jusqu'à décoloration complète de la liqueur, une solution d'un chlorure double de rhodium et de sodium ou de potassium avec un excès de monosulfure de sodium ou de potassium, le précipité qui prend naissance est une combinaison de Rh^2S^3 avec Na^2S ou K^2S.

La composition et la constitution de ce précipité ont été mises en évidence par une méthode d'analyse indirecte [1]. Mais cette combinaison, inaltérable dans une solution concentrée de sulfure alcalin, est dissociable en ses éléments Rh^2S^3 et M^2S sous l'influence de l'eau pure. Ainsi, dans les dissolutions concentrées (32 molécules d'eau au plus pour 1 molécule de Na^2S ou de K^2S anhydre), le précipité offre la composition d'un sulfosel $Rh^2S^3, 3Na^2S$, ou $Rh^2S^3, 3K^2S$; dans les dissolutions étendues (au moins 110 molécules d'eau pour 1 molécule de Na^2S ou K^2S), le précipité est le sesquisulfure Rh^2S^3; entre ces deux degrés de dilution, il se forme des corps intermédiaires que l'on peut considérer comme le corps primitif plus ou moins dissocié par l'eau. On voit par là que l'emploi des sulfures alcalins pour préparer le sesquisulfure Rh^2S^3 expose à obtenir ce corps mélangé d'alcali et de soufre en excès.

Cette réaction peut être employée comme *expérience de cours* pour montrer, d'une façon qui parle aux yeux, la dissociation d'un monosulfure alcalin dissous dans l'eau en alcali libre et acide sulfhydrique :

$$Na^2S + 2H^2O = 2(NaOH) + H^2S.$$

L'hydrate $(Rh^2O^3) + nH^2O$ est jaune clair; quand il est précipité par la potasse ou par la soude il est soluble dans un excès de ces réactifs, mais seulement quand ceux-ci sont en solution concentrée; ainsi, j'ai constaté qu'à partir de 550 molécules d'eau pour 1 molécule de KOH ou de NaOH, le pouvoir dissolvant de l'alcali pour le sesquioxyde devenait nul. D'autre part, le sulfure Rh^2S^3 est noir; il est insoluble dans un excès de sulfure alcalin et ne se précipite à froid que par les sulfures alcalins, tandis que, pour le précipiter au moyen de H^2S, il faut chauffer. Or, lorsqu'on emploie pour précipiter un sel neutre de rhodium une solution diluée d'un sulfure alcalin (au moins 550 molécules de H^2O pour 1 molécule de K^2S ou Na^2S), le précipité formé à froid est jaune : c'est du sesquioxyde hydraté Rh^2O^3 engendré suivant l'équation

$$Rh^2Cl^6 + 6NaOH = Rh^2O^3, 3H^2O + 6NaCl.$$

Si l'on chauffe le mélange, le précipité devient noir; c'est que l'hydrogène sulfuré réagit sur l'oxyde suivant l'équation

$$3H^2S + Rh^2O^3, 3H^2O = Rh^2S^3 + 6H^2O.$$

---

[1] Cette méthode est exposée en détails : *Ann. Chim. et Phys., loc. cit.*, p. 295.

Enfin, j'ai relevé l'erreur que l'on trouve dans tous les traités didactiques relative à la solubilité de Rh^2S^3 dans les sulfures alcalins. Elle est nulle dans les sulfures K^2S et Na^2S quand le rhodium est pur; quand il est impur, il peut être entraîné en dissolution par la présence des métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins. Il ne faut jamais employer le sulfure d'ammonium pour préparer le sulfure de rhodium; les sels ammoniacaux doivent être bannis de certaines réactions vis-à-vis des métaux qui, avec l'ammoniaque, forment des bases complexes comme les composés roséo ou purpuréo-rhodiques. Ces composés ne présentant pas les réactions habituelles des sels de rhodium et notamment la propriété d'être précipités par H^2S ou AzH^4S, c'est ce qui a pu faire croire, par suite d'une erreur d'expérience, à la solubilité du sulfure Rh^2S^3 dans le sulhydrate d'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium.

Sur les sulfates de rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 235.
Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 301.

Le sulfate de rhodium est important au même titre que les chlorures : c'est qu'en effet l'attaque du métal par le sulfate acide de potassium est, avec l'action du chlore en présence d'un chlorure alcalin, l'un des deux seuls moyens d'obtenir, à partir du métal, un sel de rhodium soluble dans l'eau.

J'ai relevé un certain nombre d'erreurs parmi les propriétés qui lui sont faussement attribuées. C'est une poudre d'un rouge brique, non hygrométrique, peu soluble dans l'eau. Il se dissout sans décomposition dans ce liquide tant que l'on n'emploie pas plus de 16 molécules d'eau pour 1 molécule de sulfate; si la proportion d'eau est plus considérable, il se décompose en acide sulfurique et sulfates de plus en plus basiques. Si on le fait bouillir dans de grandes quantités d'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage froides ne soient plus acides, on obtient une poudre jaune citron insoluble dans l'eau, qui est un sous-sulfate : $Rh^2(SO^4)^3, Rh^2O^3$. Pour obtenir le sulfate de rhodium sans excès d'acide, c'est-à-dire avec la formule $Rh^2(SO^4)^3$, on évapore à feu

nu la dissolution de sesquioxyde dans l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle ait atteint la consistance sirupeuse, puis on achève l'évaporation de l'acide en la chauffant dans une étuve à vapeur de soufre (440°). On enlève ainsi tout l'acide sans décomposer le sulfate.

Toutes mes tentatives pour reproduire soit des *aluns*, soit des sulfates doubles *cristallisés*, ont échoué.

Sur les azotites doubles du rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXI, p. 106.
Bulletin de la Société de Chimie, 3e série, t. IV, p. 809.
Journal de Pharmacie et de Chimie, 5e série, t. XXII, p. 289.

Dans les travaux anciens de Claus (*Russ. Zeit. Pharm.*, t. I, p. 303), de Lang (*K. Sv. Akad. Handl.*, N. F., 5, 6, nos 7, 5), de Gibbs (*Sillim. americ. Journ.*, 2e série, t. XXXIV, p. 346), relatifs à l'action exercée par les azotites alcalins sur les chlorures des métaux du platine, j'avais relevé un grand nombre d'inexactitudes. Celles-ci portaient principalement sur les caractères de solubilité des sulfures de ces métaux dans les sulfures alcalins, caractères reconnus aujourd'hui inexacts, et sur l'existence de plusieurs séries de sels prouvant que, dans le cas du rhodium, ils avaient employé un métal souillé de ruthénium.

J'ai repris ces travaux dans le cas particulier du rhodium et j'ai obtenu les sels suivants qui répondent à la formule générale

$$Rh^2(AzO^2)^6, 6(M'AzO^2) = Rh^2.M'^6.(AzO^2)^{12}.$$

1° *Azotite de rhodium et de potassium*

$$Rh^2(AzO^2)^6, 6(KAzO^2).$$

On fait réagir l'azotite de potassium sur une solution étendue (5gr de Rh par litre) de sesquichlorure de rhodium portée à 100°; la liqueur étant décolorée et conservant encore une légère réaction acide, on laisse refroidir.

Cristaux blancs microscopiques, très peu solubles dans l'eau froide, complètement insolubles dans les solutions renfermant 30 pour 100 de chlorure de potassium ou 50 pour 100 d'acétate de potassium,

à tel point que la formation de ce sel peut être utilisée pour séparer et doser le rhodium dans les solutions étendues. Traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il donne le chlorure double $Rh^2Cl^6, 6KCl, 3H^2O$. Les autres acides minéraux le décomposent également. On peut l'obtenir aussi à partir du sulfate en solution acide (produit de l'attaque de Rh par le bisulfate de K), ce qui est important au point de vue analytique. Avec les autres sels la réaction se complique de produits secondaires.

2° *Azotite de rhodium et de sodium*

$$Rh^2(AzO^2)^6, 6(NaAzO^2).$$

On le prépare comme le précédent en employant des solutions plus concentrées de rhodium (40gr de Rh pour 1000), on le précipite de sa solution par l'alcool, et on le fait recristalliser.

Cristaux blancs, volumineux, très solubles dans l'eau, agissant sur la lumière polarisée. Traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il donne le chlorure double $Rh^2Cl^6, 6NaCl, 18H^2O$.

3° *Azotite de rhodium et d'ammonium*

$$Rh^2(AzO^2)^6, 6(AzH^4, AzO^2).$$

On l'obtient par double décomposition entre l'azotite de rhodium et de sodium et le chlorure d'ammonium.

Cristaux blancs, microscopiques, peu solubles dans l'eau froide ou chaude. Traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il donne le chlorure double

$$Rh^2Cl^6, 6AzH^4Cl, 3H^2O.$$

4° *Azotite de rhodium et de baryum*

$$Rh^2(AzO^2)^6, 3(Ba[AzO^2]^2) + 12H^2O.$$

On le prépare comme le sel de potassium en employant une solution de rhodium à 20gr de Rh pour 1000. Le sel cristallise par refroidissement.

Cristaux blancs, volumineux, agissant sur la lumière polarisée. Il est soluble dans six fois et demie son poids d'eau bouillante et cinquante

fois son poids d'eau à 16°. Traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, ce sel donne un mélange de sesquichlorure de rhodium et de chlorure de baryum, d'où l'on peut, en précipitant le baryum par une quantité calculée d'acide sulfurique, séparer du sesquichlorure de rhodium exempt d'alcali.

A part l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins, les autres réactions du rhodium sont dissimulées dans ces sortes de sels.

Ces azotites rapprochent le rhodium du cobalt dont les azotites doubles possèdent une constitution semblable.

Action de la chaleur sur les azotites doubles de rhodium. Acide rhodeux et rhodites alcalins.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXVII, p. 104 (1).

Ces azotites, représentés par la formule générale

$$Rh^2(AzO^2)^6, 6(M'AzO^2) = Rh^2(AzO^2)^{12}(M')^6$$

sont riches en oxygène et faciles à décomposer à des températures relativement basses; ils permettent de préparer des composés oxygénés difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

La décomposition de ces azotites commence à 360°, mais donne alors des produits variables suivant la durée de la réaction; elle ne donne des produits définis qu'entre 440° et 500°. Cette décomposition est réalisée à 440° (étuve à vapeur de soufre) dans le vide, en ayant soin d'extraire les gaz à mesure de leur production. Ceux-ci sont constitués par un mélange d'azote et de bioxyde d'azote; quant à la matière résiduelle, lavée à l'eau pour enlever l'azotite et l'azotate alcalins, produits secondaires de la réaction, puis séchée à 100°-105° dans le vide, elle représente le sel alcalin d'un acide rhodeux condensé. Ces corps sont insolubles dans l'eau, dégagent du chlore sous l'influence de l'acide chlor-

(1) Ce travail, qui n'a été achevé et publié qu'un an environ après la mort de l'un de nous, faisait partie d'une œuvre d'ensemble; c'est pourquoi je l'ai fait paraître aux *Comptes rendus* sous les noms de A. Joly et E. Leidié.

hydrique, et leur condensation moléculaire ressemble assez à celle des polyborates alcalins. On obtient ainsi :

Avec l'azotite de rhodium et de potassium, le sel

(1) $$6RhO^2, K^2O;$$

avec l'azotite de rhodium et de sodium, le sel

(2) $$8RhO^2, Na^2O;$$

avec l'azotite de rhodium et de baryum, le sel

(3) $$12RhO^2, BaO.$$

L'existence d'un peroxyde de rhodium RhO^2 avait été soupçonnée par Claus, mais la constitution pouvait tout aussi bien en être représentée par la formule RhO^2 ou par une formule double $Rh^2O^4 = RhO, RhO^3$.

Or, la formation des composés salins engendrés par cet oxyde RhO^2, ou plutôt par les produits de condensation de son hydrate, l'acide rhodeux

$$RhO^2, H^2O = RhO(OH)^2,$$

savoir par :

(1) l'acide hexarhodeux $6[RhO(OH)^2] - 5H^2O = [6RhO^2, H^2O]$,

(2) l'acide octorhodeux $8[RhO(OH)^2] - 7H^2O = [8RhO^2, H^2O]$,

(3) l'acide dodécarhodeux $12[RhO(OH)^2] - 11H^2O = [12RhO^2, H^2O]$,

est un argument en faveur de la formule RhO^2 du peroxyde, et une preuve de la fonction acide de ce corps.

Les sels (1), (2), (3) correspondent respectivement aux divers hydrates condensés (1), (2), (3).

La formation de ces sels peut être formulée de la façon suivante, qui représente le cas le plus général (d'après l'analyse des produits de décomposition) :

$$3[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6] = [6RhO^2, K^2O] + 5AzO^2K + 11AzO^3K + 16AzO + 4Az$$

Ces *rhodites* constituent un point de rapprochement entre le rhodium d'une part, et le chrome, le cobalt, le manganèse d'autre part, lesquels forment des chromites, des cobaltites et des manganites possédant des formules analogues.

Sur les oxalates doubles du rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 236.
Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XVII, p. 305.

J'ai obtenu toute une série d'oxalates doubles formés par l'union d'une molécule d'oxalate de rhodium avec trois molécules d'oxalate alcalin. Ils ont, pour formule générale,

$$[(C^2O^4)^3Rh^2][C^2O^4M'^2]^3 + nH^2O = (C^2O^4)^6Rh^2M'^6 + nH^2O.$$

Ils sont analogues, par leur constitution, aux oxalates doubles du sesquioxyde de fer $(C^2O^4)^6Fe^2M^6 + nH^2O$, ainsi qu'aux oxalates *bleus* de sesquioxyde de chrome $(C^2O^4)^6Cr^2M^6 + nH^2O$; mais ils ne sont pas isomorphes avec eux. Ces sels, quand ils sont en solutions concentrées, ne présentent pas les réactions ordinaires du rhodium. Ils se dissocient quand on les traite par de très grandes quantités d'eau.

J'ai obtenu ainsi :

L'*oxalate de rhodium et de potassium :*

$$(C^2O^4)^6Rh^2K^6, 9H^2O.$$

Prismes tricliniques rouge grenat, très solubles dans l'eau. Leur détermination cristallographique a été faite par M. H. Dufet (*Annales de Chimie et de Physique, loc. cit.*; — *Bulletin de la Soc. Minéralogique*, t. XII, p. 466).

L'*oxalate de rhodium et de sodium :*

$$(C^2O^4)^6Rh^2Na^6, 12H^2O.$$

Prismes rouge grenat, très efflorescents, très solubles dans l'eau.

L'*oxalate de rhodium et d'ammonium :*

$$(C^2O^4)^6Rh^2[AzH^4]^6, 9H^2O.$$

Prismes rouge grenat, très solubles dans l'eau.

L'*oxalate de rhodium et de baryum :*

$$(C^2O^4)^6Rh^2Ba^3, 6H^2O.$$

Petits cristaux rouge orangé, légèrement solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Les trois premiers se préparent en saturant, par du sesquioxyde de rhodium récemment précipité, une solution bouillante d'oxalate acide de potassium, de sodium, d'ammonium. Le dernier se prépare par double décomposition entre l'oxalate de rhodium et de potassium, et le chlorure de baryum.

Sur les rhodicyanures.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXX. (Séance du 8 janvier 1900.)

En cherchant à contrôler le travail de Claus (*Neue Beiträge*, 1854, p. 96) relatif au sesquicyanure de rhodium et de potassium, Martius (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 372) obtint aussi un cyanure double; mais il lui trouva des propriétés très différentes de celles du cyanure double d'iridium obtenu dans des conditions identiques et possédant une formule semblable. Ainsi, tandis que le cyanure d'iridium et de potassium reste stable en présence des acides étendus et de l'acide acétique concentré, le cyanure de rhodium et de potassium, traité par ces réactifs, se décompose; il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se dépose une poudre rouge carmin insoluble dans l'eau, indécomposable par les acides même concentrés, soluble dans un excès de cyanure de potassium. L'analyse de cette poudre rouge lui donna des chiffres assez voisins de ceux qu'exigerait la formule Rh^2Cy^6; la précipitation de cette poudre par les acides et sa solubilité dans le cyanure de potassium lui firent admettre, par analogie, que si elle représentait le sesquicyanure Rh^2Cy^6, le cyanure double dont elle dérivait avait pour formule $Rh^2Cy^6.6KCy$.

Il recommande même cette propriété comme très avantageuse pour séparer l'iridium du rhodium; les cyanures des deux métaux étant traités par les acides étendus, l'iridium resterait en dissolution, le rhodium se précipiterait sous forme de sesquicyanure Rh^2Cy^6, séparation analogue à celle que l'on emploie quelquefois pour séparer le cobalt du nickel lorsque les deux métaux sont sous forme de cyanures doubles alcalins.

Il résulterait de ce travail de Martius que le cyanure double d'iridium serait comparable aux platinocyanures ou aux cobalticyanures, c'est-à-dire qu'il serait le sel de potassium $(Ir^2Cy^{12})M^6$ d'un acide iridiocyanhydrique $(Ir^2Cy^{12})H^6$, tandis que le cyanure de rhodium et de potassium serait comparable aux cyanures doubles de palladium et

de potassium ou de nickel et de potassium, c'est-à-dire qu'il serait une combinaison moléculaire des deux cyanures

$$Rh^2Cy^6 + 6KCy = Rh^2Cy^6,6KCy.$$

Les combinaisons du rhodium offrent tant d'analogies avec celles du cobalt et avec celles du chrome, que j'ai pensé à chercher si les cyanures doubles de rhodium n'en constitueraient pas une nouvelle, en un mot si ce ne seraient pas des rhodicyanures. L'étude du rhodicyanure de potassium constitue la première partie de ces recherches non encore complètement publiées.

Le rhodium maintenu en fusion au rouge avec du cyanure de potassium s'y dissout à peine à l'abri de l'air; au contact de l'air, suivant la durée de la réaction, on peut dissoudre de 15 à 25 pour 100 du métal employé : le composé que l'on peut séparer par des cristallisations du cyanure de potassium en excès n'est pas le rhodicyanure de potassium. Les chlorures doubles alcalins, le chlorure anhydre, le sulfate, chauffés jusqu'à la température de fusion du cyanure de potassium avec un excès de ce sel, donnent plusieurs produits en même temps que le rhodicyanure; le sesquioxyde est réduit avec formation de métal. Quant à la fusion du rhodium ou d'un de ses sels avec le ferrocyanure de potassium, elle ne mène à aucun résultat comparable d'une expérience à l'autre.

J'ai tenté alors la préparation du rhodicyanure de potassium par voie humide. J'ai chauffé avec une solution concentrée de cyanure de potassium *pur* différents composés du rhodium. Ni le sesquioxyde ni le sesquisulfure préparés par voie sèche ou par voie humide ne s'y dissolvent. Le chlorure anhydre [1] préparé à 440°, le sulfate neutre desséché à 440°, s'y dissolvent avec facilité; les chlorures doubles solubles font facilement double décomposition avec lui. Ces modes de préparation obligent à séparer par des cristallisations les sels qui proviennent de la double décomposition : le procédé suivant, *plus pénible, il est vrai,* donne du premier coup le rhodicyanure seul.

---

[1] Cette réaction du cyanure de potassium sur le sesquichlorure préparé par l'action du chlore au rouge sur le rhodium, permet de montrer que l'excédent de métal qui existe dans sa composition est du métal inattaqué ou provenant d'une décomposition.

On dissout dans la potasse le sesquioxyde de rhodium récemment précipité; on verse cette solution dans une quantité calculée d'acide cyanhydrique étendu (de façon à avoir un excès de HCy par rapport à celui qui est nécessaire d'abord pour former Rh^2Cy^6, 6KCy, puis pour transformer l'excès de KOH en KCy).

On abandonne le mélange à lui-même à l'abri de l'air; la combinaison s'effectue, puis l'excès de HCy se polymérise et devient insoluble; on filtre, on laisse cristalliser dans le vide sec; on sépare quelques cristaux de KCy qui se séparent en premier lieu; enfin les cristaux brun foncé de rhodicyanure, à la suite de deux cristallisations, se déposent complètement décolorés.

C'est un corps qui se présente sous la forme de prismes monocliniques très légèrement teintés en jaune, anhydres, et extrêmement solubles dans l'eau. La potasse concentrée le décompose; l'acide chlorhydrique le décompose également en donnant lieu à un brusque dégagement de gaz HCy sans formation de produits insolubles; l'oxyde de mercure le transforme à l'ébullition en KOH, $HgCy^2$ et Rh^2O^3. L'analyse donne pour les rapports entre le cyanogène, le potassium et le rhodium les nombres $Cy^6:K^3:Rh$, soit Rh^2Cy^{12}, K^6.

Or, non seulement la manière dont ce corps se comporte vis-à-vis des réactifs et des sels métalliques en fait un *rhodicyanure* $Rh^2Cy^{12}K^6$ et non un *cyanure double* Rh^2Cy^6, 6KCy, mais ce qui vient achever de démontrer cette constitution c'est la loi de l'isomorphisme. Ces cristaux sont isomorphes des ferricyanure, manganicyanure, cobalticyanure, chromicyanure de potassium; enfin ils possèdent le même signe optique, les mêmes propriétés optiques, les mêmes angles cristallographiques que le ferricyanure de potassium. La détermination en a été faite par M. H. Dufet (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXX; séance du 8 janvier 1900).

Extraction et séparation du rhodium des résidus du traitement de la mine de platine.

Cette opération est un corollaire soit de la purification de l'iridium (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 214), soit de la préparation du palladium (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1259).

Dans le premier cas, on emploie l'azotite de sodium; on transforme les chlorures des métaux du platine en azotites doubles solubles pendant que les métaux communs se précipitent sous des formes diverses en liqueur alcaline. Il arrive alors qu'il ne reste plus, après avoir éliminé l'osmium et le ruthénium par un courant de chlore, que l'iridium et le rhodium; ceux-ci sont transformés par l'acide chlorhydrique concentré et chaud en leurs chlorures doubles $Rh^2Cl^6, 6NaCl$ et $IrCl^4, 2NaCl$ que l'on isole par des cristallisations. Leur mélange, soumis à une température de 440° dans un courant de chlore, se transforme en un autre mélange de $Ir^2Cl^4, 2NaCl$ qui reste inaltéré, de $6NaCl$ soluble dans l'eau, et de Rh^2Cl^6 insoluble. Celui-ci est séparé des corps solubles qui l'accompagnent par des lavages à l'eau, puis séché; il donne le rhodium par réduction dans l'hydrogène au rouge sombre.

Dans le second cas, on emploie l'azotite de potassium. Si, en suivant la méthode générale, l'osmium et le ruthénium ont été éliminés à l'état de combinaisons volatiles, et si l'iridium a été séparé par le plomb, le résidu de ces traitements a laissé dans les dissolutions chlorhydriques du palladium, du platine, du rhodium avec des métaux communs tels que plomb, fer, cuivre, bismuth, étain, etc., préexistant dans le minerai ou introduits par le plomb employé à la scorification. L'addition progressive d'azotite de potassium transforme le platine et le palladium en platonitrite et palladionitrite solubles; quand la liqueur est devenue alcaline, tout le rhodium est transformé en azotite insoluble entraînant les impuretés. Ce précipité est transformé par réduction en métal, celui-ci en un mélange de chlorures solubles dans l'eau par l'action de la chaleur en présence du chlore et du sel marin, et l'on retombe sur le premier cas.

Dosage électrolytique du rhodium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXII, p. 793. (En commun avec A. Joly.)

Le rhodium peut être dosé avec une très grande précision, par électrolyse, dans les combinaisons qui ne renferment pas d'autres métaux que les métaux alcalins. Nous avons expérimenté sur divers composés renfermant du sodium, du potassium et de l'ammonium, et

nous avons déterminé les conditions exactes (intensité du courant, température, concentration et acidité des liqueurs) qui sont le plus favorables pour la précipitation totale et l'adhérence du dépôt métallique. Le sel de rhodium doit être sous forme de chlorure ou de sulfate; cela présente quelque intérêt, car le chlore, en présence des chlorures alcalins, ainsi que le bisulfate de potassium sont les deux modes d'attaque ordinaires du métal.

En liqueur azotique, le dépôt se fait incomplètement dès que l'acidité de la liqueur dépasse 10 pour 100 de AzO^3H, et il est nul dès qu'elle renferme 20 pour 100 de AzO^3H. En liqueur oxalique, il ne se dépose pas de métal au pôle négatif; il se fait dans certaines conditions, au pôle positif, un dépôt verdâtre qui paraît être un peroxyde de rhodium.

II. — Recherches sur l'iridium.

Sur le sesquichlorure d'iridium anhydre Ir^2Cl^6.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. t. CXXIX, p. 1249.

Lorsque l'on veut préparer le sesquichlorure anhydre ayant exactement la composition Ir^2Cl^6, l'action directe du chlore sur l'iridium chauffé au rouge donne lieu, comme dans le cas du rhodium, à des difficultés pratiques : soit parce que l'attaque est incomplète, soit parce que le sesquichlorure formé se décompose partiellement. J'ai donc cherché à tourner ces difficultés en employant des méthodes indirectes.

Les sesquichlorures hydratés

$Ir^2Cl^6, 6KCl, 6H^2O$, $Ir^2Cl^6, 6NaCl, 20H^2O$, $Ir^2Cl^6, 6AzH^4Cl, 3H^2O$

sont beaucoup plus stables que les composés correspondants du rhodium. Chauffés dans le gaz acide chlorhydrique, les deux premiers ne donnent que de faibles proportions de sesquichlorure insoluble Ir^2Cl^6; le troisième donne des produits secondaires, probablement des

bases ammoniacales complexes. Les deux premiers, déshydratés, donnent, quand on les chauffe à 360° ou à 440° dans le chlore, les chloroiridates $Ir^2Cl^4, 2KCl$ et $Ir^2Cl^4, 2NaCl$, solubles dans l'eau; le troisième seul se prête à une préparation pratique, car il donne uniquement comme résidu le sesquichlorure Ir^2Cl^6.

Ce chlorure double $Ir^2Cl^6, 6AzH^4Cl$ étant obtenu lui-même indirectement à partir du chloroiridate $IrCl^4, 2AzH^4Cl$, il est tout indiqué de prendre directement ce dernier sel et de le chauffer dans le chlore à 440°, puisqu'il est anhydre. Dans ces conditions, il donne les produits de la destruction du chlorure d'ammonium par le chlore, et le chlorure iridique $IrCl^4$, lequel, instable à cette température, donne à son tour du chlore et un résidu de sesquichlorure Ir^2Cl^6; on laisse refroidir dans un courant de chlore qu'on chasse ensuite par un courant de gaz acide carbonique sec.

C'est une matière vert noirâtre, dont la poudre est vert olive. Il est insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis.

Action de la chaleur sur les azotites doubles de l'iridium. Acide irideux et iridites alcalins.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXX, p. 1341.
(En commun avec A. Joly.)

Parmi ces azotites, celui qui se prête le mieux à l'étude de la réaction est celui de potassium

$$Ir^2(AzO^2)^6, 6AzO^2K.$$

a. Lorsqu'on effectue la décomposition à 440° dans le vide, en opérant comme pour l'azotite correspondant de rhodium, on obtient, d'un côté, des gaz (azote et bioxyde d'azote), d'un autre côté, un résidu fixe constitué par un mélange d'azotite et d'azotate alcalins que l'on enlève par l'eau et par une matière insoluble qu'on sèche à 100°-105°. Celle-ci dégage du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Elle a pour formule

$$Ir^6K^2O^{13} = 6IrO^2, K^2O.$$

Elle prend naissance en vertu d'une réaction que, d'après l'analyse des produits de décomposition, on peut formuler ainsi :

$$3[Ir^2(AzO^2)^{12}K^5] = Ir^6K^2O^{13} + 8AzO^2K + 8AzO^3K + 19AzO + Az.$$

Cette matière représente le sel potassique d'un *acide hexairideux*.

Acide hexairideux :

$$Ir^6H^2O^{13} = 6IrO^2, H^2O = 6[IrO(OH)^2] - 5H^2O = IrO^5, O^5(OH)^2.$$

Sel potassique de l'acide hexairideux :

$$Ir^6K^2O^{13} = 6IrO^2, K^2O = 6[IrO(OK)^2] - 5K^2O = IrO^5, O^5(OK)^2.$$

b. Lorsqu'on effectue la décomposition au rouge naissant, on obtient une autre matière qui a pour formule

$$Ir^{12}K^2O^{25} = 12IrO^2, K^2O,$$

et qui représente le sel potassique d'un acide dodécairideux.

Acide dodécairideux :

$$Ir^{12}H^2O^{25} = 12IrO^2, H^2O = 12[IrO(OH)^2] - 11H^2O = (IrO)^{12}O^{11}(OH)^2.$$

Sel potassique de l'acide dodécairideux :

$$Ir^2K^2O^{25} = 12IrO^2, K^2O = 12[IrO(OK)^2] - 11K^2O = (IrO)^{12}O^{11}(OK)^2.$$

Ces formules établissent nettement le rôle acide du bioxyde d'iridium hydraté

$$IrO^2, H^2O = IrO(OH)(OH),$$

et rapprochent à ce point de vue l'iridium du rhodium.

Sur la purification de l'iridium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXIX, p. 214.
Journal de Pharmacie et de Chimie, 6e série, t. X, p. 163.

Lorsqu'on extrait industriellement l'iridium par la méthode de Sainte-Claire Deville et Debray, l'iridium résiduel retient, ainsi que l'ont fait constater les auteurs de cette méthode, le ruthénium et le fer de l'alliage, avec du rhodium si celui-ci était en forte proportion par rapport aux autres métaux, de l'osmium si l'iridium provenait d'osmiures incomplètement grillés, et quelquefois de l'or. Les méthodes par voie sèche adoptées par ces auteurs pour achever la purification de l'iridium sont assez compliquées; j'ai proposé la suivante qui me semble être plus simple et plus exacte :

L'iridium finement pulvérisé et mélangé avec deux fois son poids de chlorure de sodium fondu est chauffé dans un courant de chlore au rouge naissant. Le produit de la réaction est traité par de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et la liqueur filtrée, chauffée à 50°-60°, est additionnée d'azotite de sodium jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses; on l'alcalinise par Na^2CO^3, on réajoute $NaAzO^2$, et l'on porte à l'ébullition. Le fer et le plomb sont précipités sous forme d'oxydes, l'or à l'état métallique. La dissolution renferme l'osmium à l'état d'osmiate; le ruthénium, le rhodium et l'iridium à l'état d'azotites doubles. On élimine Ru et Os en les transformant en peroxydes volatils (par un courant de chlore en présence de NaOH). Les azotites de rhodium et d'iridium qui restent sont détruits par évaporation à siccité en présence de HCl concentré. On fait cristalliser les chlorures doubles $Rh^2Cl^6, 6NaCl$ et $IrCl^4, 2NaCl$; on les dessèche complètement et on les chauffe à 440° dans un courant de chlore. La matière refroidie est additionnée d'eau froide chargée de chlore; le chloroiridate $Ir^2Cl^4, 2NaCl$ se dissout avec le chlorure de sodium provenant de la décomposition du sel double de rhodium. Le sel d'iridium est précipité par un excès de AzH^4Cl à l'état de chloroiridate $IrCl^4, 2AzH^4Cl$ insoluble qui, séché, est décomposé au rouge dans un

courant d'hydrogène; on obtient ainsi l'*iridium*. Quant au *rhodium*, on le retire du résidu insoluble par la réduction de ce résidu dans un courant d'hydrogène au rouge sombre.

Il faut éviter, dans cette opération, pour des motifs que j'ai signalés plusieurs fois, d'opérer en présence d'un excès de chlorure de sodium et de traces d'eau.

III. — Recherches sur le palladium.

Purification du palladium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXII, p. 1259. (En commun avec A. Joly.)

Lorsqu'on a appliqué la méthode de Sainte-Claire Deville et Debray au traitement des résidus de platine, et que l'on a éliminé d'une part l'osmium et le ruthénium à l'état de combinaisons volatiles, et d'autre part l'iridium par cristallisation dans le plomb, il reste, à la fin, une solution chlorhydrique dans laquelle se sont accumulés le platine et le palladium, et avec eux des traces de rhodium accompagné de métaux communs, Pb, Fe, Co, Bi, Sn, etc., de provenances diverses (minerai ou impuretés amenées par le plomb).

Cette dissolution est chauffée puis additionnée d'un léger excès d'azotite de potassium. Le rhodium est précipité et il entraîne avec lui tous les autres métaux communs à des états divers. Les eaux mères filtrées renferment le palladium et le platine sous forme d'azotites doubles. Ceux-ci sont transformés en chlorures doubles par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Les métaux de ces chlorures sont séparés par les méthodes connues.

Le palladium préparé par ce procédé nous a servi à déterminer le poids atomique de ce métal.

Sur le poids atomique du palladium.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXVI, p. 146.
(En commun avec A. Joly.)

Le nombre moyen 106,30, généralement adopté comme valeur du poids atomique du palladium, nombre déduit de l'analyse du chlorure de palladammonium, nous avait semblé trop élevé, et, de plus, tous les échantillons de palladium que nous avions examinés et qui avaient été préparés en décomposant cette substance contenaient des métaux étrangers, de l'or notamment. Nous avons songé à reprendre l'étude des déterminations antérieurement faites.

Nous avons purifié le palladium par notre méthode générale basée sur l'emploi des azotites alcalins; le palladionitrite de potassium a été transformé en chloropalladite $PdCl^2, 2KCl$. Ce sel étant anhydre, sa constitution étant simple, sa décomposition par l'hydrogène ou son électrolyse étant très pratiques, il nous a paru devoir être préféré, d'autant plus que sa pureté est facile à vérifier.

La précipitation du palladium était obtenue par électrolyse à l'aide d'un appareil spécialement construit à cet effet. Le palladium n'était pesé qu'après avoir été chauffé dans un courant d'hydrogène, puis refroidi dans un courant de gaz carbonique. On a eu ainsi, en prenant la moyenne des rapports entre le poids du métal et celui du sel primitif desséché dans le vide à 100° :

$$Pd = 105,438 \quad (\text{pour } H = 1;\ O = 15,96;\ Cl = 35,37;\ KCl = 74,40).$$

La réduction du même sel chauffé dans l'hydrogène au rouge a donné

$$Pd = 105,665 \quad (\text{pour les mêmes valeurs de H, O, Cl, KCl, que ci-dessus}).$$

La présence d'un peu de chlorure alcalin dans l'éponge de palladium réduit par l'hydrogène, que les lavages sont impuissants à enlever complètement, peut amener une légère surcharge; aussi considérons-nous le premier nombre, Pd = 105,438, comme le plus probable.

IV. — Recherches sur le ruthénium.

Azotites doubles du ruthénium et des métaux alcalins.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXVIII, p. 468. (En commun avec A. Joly.)

L'étude de ces azotites a été la conséquence de la généralisation de notre méthode de l'emploi des azotites alcalins destinée à séparer les métaux de la mine de platine, et à les débarrasser des métaux communs.

a. Deux azotites doubles de ruthénium et de potassium avaient été antérieurement décrits. (Joly et Vèzes, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 667.) Une nouvelle étude de ces composés nous a conduit à modifier leur formule. Nous avons obtenu ainsi

1° *Azotite double :*

$$Ru^2(AzO^2)^6, 4(AzO^2K).$$

On l'obtient en ajoutant, à une dissolution de sesquichlorure de ruthénium maintenue à 80° environ, de l'azotite de potassium jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé et que la liqueur soit neutre. Il se dépose par le refroidissement, ou par la concentration de la liqueur si elle est trop étendue, des cristaux volumineux rouge orangé. Chauffés avec l'acide chlorhydrique concentré, ceux-ci donnent le chlorure de ruthénium nitrosé $Ru, AzOCl^3, 2KCl$.

2° *Azotite double basique :*

$$Ru^2O(AzO^2)^4, 8(AzO^2K).$$

On l'obtient comme le précédent, mais en rendant à la fin de l'opération la liqueur très alcaline par l'addition d'un grand excès d'azotite. C'est un sel jaune, peu soluble dans l'eau. Si au lieu de se déposer à 80°-100°, il se dépose par évaporation à froid, il retient H^2O de cristallisation.

b. En opérant avec l'azotite de sodium, on n'obtient, que la liqueur soit neutre ou alcaline, qu'un seul azotite double :

$$Ru^2(AzO^2)^6, 4(AzO^2Na) + 4H^2O.$$

Ce sel n'avait pas encore été décrit.

Ses cristaux sont jaune orangé, dichroïques, très solubles dans l'eau. Chauffés avec l'acide chlorhydrique étendu, ils donnent le chlorure nitrosé : $Ru, AzOCl^3, 2NaCl$.

Ce sont des prismes clinorhombiques qui ont été déterminés par M. H. Dufet (*Bull. Soc. Minéralogique*, t. XV, p. 206).

Ces azotites se distinguent donc par leur composition de ceux que forment le platine et le palladium d'une part, le rhodium et l'iridium d'autre part.

Action de la chaleur sur les azotites doubles du ruthénium. Hyporuthénites et ruthénates alcalins.

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXVIII, p. 468.)
(En commun avec A. Joly.)

Cette action ressemble à celle qu'exerce la chaleur sur les azotites de Rh et de Ir. Il se forme le sel alcalin d'un composé peroxygéné. Nous avons étudié à ce point de vue la décomposition des sels à 440° et au rouge sombre :

1° *Sel potassique basique à* 360°-440° :

$$Ru^2O(AzO^2)^4, 8(AzO^2K).$$

Il détone quand on le chauffe à 360° ou à 440° dans le vide et donne un dégagement d'azote et de bioxyde d'azote; il laisse un résidu formé d'azotite alcalin qu'on peut enlever par l'eau bouillante, et d'un corps noir insoluble ayant pour composition $3(Ru^2O^5), K^2O$. Celui-ci est le sel acide du corps $(Ru^2O^5)^3, H^2O$, lequel est un acide hyporuthénique condensé :

Acide hyporuthénique.......... Ru^2O^5, H^2O.
Acide hyporuthénique condensé.. $3(Ru^2O^5, H^2O) - 2H^2O = 3Ru^2O^5, H^2O$.

2° *Sel sodique à 360°-440°* :

$$[Ru^2(AzO^2)^6, 4(AzO^2Na) + 4H^2O].$$

Il se comporte comme le sel potassique quand on le soumet aux mêmes conditions, et donne comme résidu un composé ayant pour formule

$$3(Ru^4O^9), Na^2O.$$

C'est le sel acide d'un produit qui résulterait de la condensation de l'un des hydrates du corps Ru^4O^9

$$3(Ru^4O^9, H^2O) - 2H^2O = 3(Ru^4O^9), H^2O,$$

l'oxyde Ru^4O^9 résultant de la décomposition du peroxyde RuO^4 par l'eau bouillante.

3° *Sel potassique et sel sodique au rouge sombre.*

Au rouge sombre, il ne reste que du bioxyde RuO^2, et, si l'on prolonge l'action de la chaleur, ce dernier réagit sur l'azotite alcalin et donne les ruthénates RuO^4K^2 et RuO^4Na^2 solubles dans l'eau.

II.

TRAVAUX RELATIFS A LA CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches mathématiques et expérimentales sur les courbes de solubilité dans l'eau des acides tartriques droit et gauche, et de l'acide racémique.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XCV, p. 87.
Journal de Pharmacie et de Chimie, 5e série, t. VI, p. 189-195.
Mémoire complet : Thèse de Pharmacien de 1re classe. Paris, 1882.

M. Jungfleisch est l'auteur d'un procédé qui permet de préparer de grandes quantités d'acide tartrique gauche. Ce procédé consiste à provoquer le dépôt simultané du tartrate droit et du tartrate gauche de soude et d'ammoniaque dans une même liqueur sursaturée de racémate de soude et d'ammoniaque, que l'on amorce à la fois par deux cristaux, l'un de sel droit, l'autre de sel gauche. Il a reconnu ainsi que, contrairement à l'opinion généralement admise, le tartrate droit était vers 15° moins soluble que le tartrate gauche, et se déposait dans les commencements en plus forte proportion. La séparation du racémate en ses deux tartrates hémiédriques s'explique alors par ce fait que le tartrate droit se dépose d'abord seul, puis que le droit et le gauche, par suite d'un équilibre sans cesse rompu et sans cesse rétabli, se déposent à leur tour en proportions égales, les eaux mères restant à la fin surchargées de tartrate gauche (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 5e série, t. V, p. 346).

Cette observation m'a suggéré l'idée de rechercher, puisque l'on n'avait jamais pu, à l'aide d'un procédé analogue, réussir à dédoubler l'acide racémique en ses deux composants, les deux variétés hémiédriques d'acide tartrique, si cette impossibilité n'était pas due à ce que l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche possédaient des solubilités exactement égales.

L'acide tartrique gauche a été préparé par le procédé de M. Jungfleisch. L'acide tartrique droit et l'acide racémique qui se trouvent dans le commerce sont assez purs pour que l'on n'aie besoin que de les faire

recristalliser. Les précautions employées pour la préparation et le prélèvement des solutions saturées, le dosage de l'acide dissous, etc., se trouvent exposées dans le Mémoire original. Voici maintenant l'expression des résultats :

Pour construire, à l'aide des nombres qui expriment les proportions d'acide dissoutes aux différentes températures, une courbe permettant de calculer la solubilité aux températures intermédiaires, on peut employer des procédés graphiques ou le calcul. Le second procédé est le plus exact.

I. *Acide tartrique droit et acide tartrique gauche.* — Tout d'abord, on voit que les résultats obtenus pour ces deux acides, à une température déterminée, sont identiques, ou ne diffèrent que de quantités qui ne dépassent pas l'approximation admise dans les analyses (surtout pour des corps aussi solubles).

Si l'on met en équation la courbe graphique qui représente ces résultats et qui montre un point d'inflexion entre 40° et 45°, on voit qu'elle se compose de deux parties répondant toutes deux à une forme de fonction parabolique :

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots,$$

mais dans chacune desquelles les paramètres a, b, c, d ont des valeurs différentes pour les températures comprises entre 0° et 40° et pour celles comprises entre 40° et 100°. En s'arrêtant au troisième terme, ce qui est bien suffisant comme approximation, on obtient deux paraboles du deuxième degré, dans lesquelles y désigne la quantité d'acide tartrique dissoute par 100gr d'eau, et x la température. Ainsi, la solubilité dans l'eau de l'acide tartrique droit et celle de l'acide tartrique gauche sont représentées :

(a). De 0° à 40° par la formule

$$y = 115,04 + 0,9176\,x + 0,01511\,x^2$$

ou

$$y = 0,01511\,(x^2 + 60,728\,x + 7613,5);$$

(b). De 40° à 100° par la formule

$$y = 135,50 + 0,30259\,x + 0,017749\,x^2$$

ou

$$y = 0,017749\,(x^2 + 17,05\,x + 7634,2).$$

L'influence que la température exerce sur la transformation de l'acide tartrique commençant à se faire sentir vers 110°, nous n'avons pas cru devoir prolonger nos déterminations au delà de 100°.

II. *Acide racémique.* — Une étude semblable de la solubilité de l'acide racémique nous a conduit aux résultats suivants :

Le tracé graphique montre un point d'inflexion entre 35° et 40°.

Les équations qui expriment la solubilité de l'acide racémique sont représentées par deux paraboles du deuxième degré qui ont :

(a^{bis}). De 0° à 35°, la formule

$$y = 8,1728 + 0,3391\,x + 0,007613\,x^2$$

ou

$$y = 0,007613\,(x^2 + 44,5422\,x + 1073,8)$$ [1];

(b^{bis}). De 0° à 111°, la formule

$$y = 0,2069 + 0,615762\,x + 0,007602\,x^2$$

ou

$$y = 0,007602\,(x^2 + 81\,x + 27,22).$$

La température de 111° est celle de l'ébullition de la solution saturée.

Ces résultats sont exprimés en acide racémique anhydre $C^8H^{12}O^{12}$. Pour avoir le poids d'acide hydraté cristallisé ($C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O$) qui leur correspond, on peut employer la formule suivante, dans laquelle A désigne le poids de l'acide anhydre obtenu par les formules ci-dessus, et x le poids d'acide hydraté qui lui correspond,

$$x = \frac{112\,A}{100 - 0,12\,A} = \frac{112}{\frac{100}{A} - 0,12}.$$

---

(1) La formule portée aux *Comptes rendus*, t. XCV, p. 87, doit être rectifiée comme elle est écrite ci-dessus (*au lieu de* $0,07613\,x^2$, *lire* $0,007613\,x^2$).

A l'aide des formules précédentes, j'ai calculé, de 5° en 5°, les valeurs de la solubilité dans l'eau de ces trois acides; les valeurs sont inscrites dans des Tableaux qui figurent à mes Mémoires originaux. La courbe graphique figure à la fin de ma Thèse de Pharmacien.

Si, inversement, on cherche par le calcul les solubilités pour les températures auxquelles j'ai opéré, on voit qu'il n'existe, entre les résultats fournis par l'expérience et ceux donnés par le calcul, que des différences représentées par une erreur moyenne de $\frac{1}{150}$ environ pour les acides tartriques dont la solubilité est considérable, et de $\frac{1}{700}$ environ pour l'acide racémique, soit encore : par les décimales pour les premiers, et par la seconde décimale pour le second.

En dehors de ces résultats expérimentaux, je crois pouvoir être autorisé à déduire de ce travail les deux considérations suivantes :

1° C'est la solubilité des deux acides tartriques droit et gauche qui, étant égale à toute température, rend impossible le dédoublement de l'acide racémique en ses deux composants par des cristallisations méthodiques, tandis que c'est la différence de solubilité entre les tartrates droit et gauche de soude et d'ammoniaque qui permet de dédoubler le racémate de soude et d'ammoniaque;

2° La solubilité des acides tartriques droit et gauche, comme celle de l'acide racémique, croît proportionnellement à la température. Mais si l'on examine les courbes, on voit : 1° que, pour les deux premiers, l'accroissement de 40° à 100° est moindre que de 0° à 40°; 2° que, pour le second, c'est le contraire : l'accroissement est plus considérable de 35° à 100° que de 0° à 35°. Or, ce dernier étant moins soluble que les deux premiers, il est permis de conclure que les deux premiers, à partir de 40°, commencent à se transformer dans le second, et réciproquement, que le second commence à se transformer dans les deux autres à partir de 35°. Cette transformation de variétés optiquement actives en leur variété racémique, effectuée sous l'influence de la chaleur et de l'eau, avait été d'ailleurs mise en évidence à l'aide d'autres preuves par MM. Berthelot, Jungfleisch et Lecoq de Boisbaudran.

III.

TRAVAUX RELATIFS A LA CHIMIE PATHOLOGIQUE.

Analyse d'un liquide ayant l'aspect du sang coagulé.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 5e série, t. X, p. 262.

Ce liquide m'avait été remis par M. le Dr Segond, chirurgien des Hôpitaux, à la suite d'une opération pratiquée par lui à l'hôpital Necker : il provenait de l'accumulation prolongée du sang menstruel arrêté par une membrane hymen épaissie et formant cloison complète.

Au point de vue qualitatif, j'y ai reconnu la présence d'éléments insolubles, tels que leucocytes, globules sanguins plus ou moins déformés, fibrine coagulée; la solution renfermait de l'hématine, puis des matières albuminoïdes non coagulables par la chaleur : celles-ci étaient constituées par les corps qui représentent toutes les phases de la transformation que les albuminoïdes subissent sous l'influence des ferments solubles, depuis la sérum-albumine jusqu'aux peptones; enfin j'y ai constaté la présence des autres éléments que l'on rencontre habituellement dans le sang.

L'analyse quantitative m'a montré que, à part la fibrine (dont la proportion était plus considérable), la composition de ce liquide se rapprochait beaucoup de celle du sang menstruel.

Recherches de Chimie clinique sur les urines purulentes et sur les albuminoïdes du pus improprement appelés « pyine » et « mucine ». Pus d'origine vésicale.

Annales des maladies des organes génito-urinaires, t. XIV, p. 650 (juillet 1896).
Journal de Pharmacie et de Chimie. 6e série, t. IV, p. 97.
Journal des Connaissances médicales pratiques et de Pharmacologie, 8e série, t. XV, p. 267.

Ces recherches, primitivement destinées à élucider une question de Chimie clinique, ont été ensuite abordées à un point de vue plus spé-

cialement chimique; c'est pourquoi elles ont été publiées dans plusieurs recueils sous des formes différentes. Je vais les résumer dans leur ensemble :

L'examen histologique du dépôt qui s'effectue dans les urines purulentes (à condition, bien entendu, qu'elles ne soient pas en même temps sanguinolentes) est, sans contredit, préférable à tout autre. Mais lorsque ces urines ont subi la fermentation ammoniacale, soit par suite de leur exposition prolongée à l'air, soit par suite d'une infection ayant son siège dans les organes qui les sécrètent ou les conduisent, cet examen histologique devient quelquefois impraticable. En effet, les leucocytes, sous l'influence de l'ammoniaque, se gonflent, se désorganisent; les urines deviennent visqueuses, filantes, et il s'y fait un dépôt gélatineux qui, par agitation, se dissout en partie dans le liquide. Alors les urines précipitent sous l'action de la chaleur et par les réactifs des matières albuminoïdes; la quantité d'albumine augmente, passe par un maximum, et quelquefois diminue ensuite jusqu'à cesser de donner un coagulum par la chaleur.

A une époque déjà lointaine, où les transformations des matières albuminoïdes étaient pour ainsi dire inconnues, Gueterbock [1], en 1837, décrivit sous le nom de *pyine* une matière albuminoïde qu'il croyait être caractéristique de la présence du pus. Plus tard, Reissner [2], en 1862, décrivit sous le nom de *mucine* une matière albuminoïde qu'il avait rencontrée dans une urine, et imagina une méthode destinée à séparer analytiquement les substances albuminoïdes qui sont renfermées généralement dans les urines pathologiques, et notamment dans les urines purulentes. Pour ne rappeler que ce dernier cas, il acidulait, au moyen de l'acide acétique, l'urine filtrée; il traitait par l'eau le précipité qui prenait naissance; la *pyine* se dissolvait et la *mucine* restait indissoute.

Le procédé de Reissner a été reproduit successivement par tous les Traités spéciaux d'analyse sous une forme à peu près identique. Pendant plus de trente ans, rien n'avait été fait en vue d'en contrôler l'exactitude, bien que depuis cette époque de nombreux et brillants travaux aient complètement modifié l'état de nos connaissances sur le sujet des albuminoïdes en général. J'ai donc cherché à combler cette lacune.

Il serait trop long de donner même le résumé des opérations de

---

(1) L. Gueterbock, *De pure et granulatione*; in-4°, Berlin et Leipzig, 1837.

(2) Reissner, *Ueber gelösten Schleimstoff in menschlichen Harn* (*Arch. für pathol. Anat.*, t. XXIV, p. 191; Berlin, 1862).

laboratoire auxquelles j'ai dû me livrer, et des méthodes analytiques particulières que j'ai employées. Je me contenterai de donner les conclusions de mon travail et de montrer que toutes les discussions auxquelles ont donné lieu la nature des albuminoïdes des urines purulentes proviennent de ce fait que l'on a confondu les albuminoïdes primitifs du pus avec les produits qui résultent et de leur transformation et de celle des leucocytes sous l'influence de l'eau et des alcalis.

1° Prenons des urines purulentes qui soient *acides à l'émission*, comme doivent l'être les urines normales, et abandonnons-les au repos avec les précautions d'asepsie usitées en pareil cas. Quand elles seront éclaircies, nous verrons que le dépôt est constitué par les leucoytes du pus et par une globuline qui s'est déposée sous l'influence de l'acidité urinaire; la portion limpide renferme une sérum-albumine;

2° Prenons des urines purulentes *ammoniacales à l'émission*, ou des urines purulentes abandonnées à l'air jusqu'à ce qu'elles aient subi la fermentation ammoniacale. Nous trouverons, dans le dépôt, des leucoytes désorganisés et englobés par une matière visqueuse que l'on a appelée *muco-pus*; la portion liquide renferme des matières albuminoïdes, les unes coagulables par l'acide acétique, les autres coagulables par la chaleur, enfin d'autres coagulables seulement par certains réactifs : or, les premières, soumises à l'analyse organique élémentaire, renferment, outre l'azote et le soufre qui caractérisent l'albumine, du phosphore qui caractérise les nucléines. Ces matières sont en proportions variables suivant la durée de la fermentation ammoniacale, le degré d'alcalinité des liqueurs, la température à laquelle elles ont été exposées, etc.

Si l'on se reporte aux procédés qui servent à préparer, avec des leucocytes, les nucléines ou plutôt les nucléo-albuminoides, on est frappé de ce fait que les conditions où se trouvent les leucocytes dans les urines purulentes sont précisément celles-là. J'ai donc été conduit à examiner comment se comportaient les leucocytes séparés de l'urine et mis en contact avec un liquide, tantôt possédant l'acidité normale de l'urine, tantôt alcalinisé par le carbonate d'ammoniaque en présence du chlorure de sodium; la quantité de carbonate d'ammoniaque employée était calculée d'après celle que donnerait une urine renfermant la quantité normale d'urée, si cette urée se transformait totale-

ment en carbonate d'ammoniaque. Dans le premier cas, j'ai constaté que les leucocytes gardaient, comme dans les urines normales, leur intégrité; dans le second cas, j'ai constaté la formation d'un alcali-albumine et d'une nucléo-albumine, avec, si la réaction se prolonge, la transformation des albuminoïdes et la destruction de la nucléo-albumine.

L'explication de tant de phénomènes, en apparence si complexes, devient alors extrêmement simple si l'on considère que le pus se compose : (*a*) d'éléments figurés, les leucocytes; (*b*) d'un sérum qui renferme une globuline et une sérum-albumine.

1° Si l'urine purulente n'a pas subi la fermentation ammoniacale, les leucocytes ont conservé leur intégrité; ils se déposent en même temps que la globuline du sérum qui se précipite sous l'influence de l'acidité urinaire; l'urine renferme des traces de sérum-albumine.

2° L'urine purulente a-t-elle, au contraire, subi la fermentation ammoniacale? Les leucocytes se désagrègent; les nucléo-albuminoïdes prennent naissance et se dissolvent avec les albuminoïdes solubles du sérum qui subissent toute la série des transformations que l'on observe en pareil cas, suivant les conditions de l'expérience, savoir : production d'alcalis-albuminoïdes, puis de protéoses vraies ou propeptones, enfin de peptones vraies. L'addition d'acide acétique sépare ces produits en deux groupes : d'une part, les nucléo-albuminoïdes et les globulines qui se précipitent; d'autre part, les sérines avec les produits de transformation intermédiaire ou ultimes des globulines et des sérines qui restent dissous.

En résumé, la *pyine* et la *mucine,* décrites comme les substances protéiques caractérisant chimiquement la présence du pus, ne préexistent ni dans le sérum, ni dans les globules du pus.

Ce que l'on a appelé *pyine* est un alcali-albumine.

Ce que l'on a appelé *mucine* (*des urines purulentes ammoniacales*) est une *nucléo-albumine* ou *nucléo-albuminoïde.*

Ce que l'on appelle quelquefois *mucine* (*du mucus de la vessie*) est un mélange où domine une globuline qui s'est précipitée sous l'influence de l'acidité urinaire.

Sur les nucléines du pus d'origine vésicale.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 6e série, t. IV, p. 150. — Journal des Connaissances médicales pratiques et de Pharmacologie, 8e série, t. XV, p. 331.

En raison des incertitudes qui régnaient alors sur la composition, la constitution, le rôle physiologique des nucléines d'origines diverses, incertitudes qui n'ont pas encore disparu à l'heure actuelle, j'ai cru intéressant de chercher si la nucléine du pus urinaire pouvait être identifiée ou non, soit avec la nucléine du pus provenant d'une autre origine, soit avec d'autres nucléines telles que celles qui ont été préparées par Miescher, Kossel et Hoppe-Seyler.

Des leucocytes d'origine urinaire, isolés par les procédés connus, ont été mis en contact pendant vingt-quatre heures avec une dissolution renfermant par litre 20gr de chlorure de sodium et 50gr de carbonate *neutre* d'ammonium; la liqueur filtrée était acidulée par l'acide acétique; le précipité était recueilli, lavé à l'eau, traité par une solution de carbonate de sodium à 1 pour 100, lavé à nouveau et séché à 100°.

Tout d'abord l'analyse élémentaire m'a montré, par la teneur en phosphore, en azote et en soufre, que le corps ainsi obtenu était une nucléo-albumine et non une nucléine proprement dite. Il restait à étudier les produits des dédoublements ou la nature de l'acide nucléinique auquel elle pouvait donner naissance; mais j'ai dû y renoncer, d'abord à cause de la difficulté de se procurer la matière première (si l'on ne veut employer que des urines purulentes acides à l'émission); ensuite à cause du peu de rendement et des conditions de température nécessaires pour bien opérer; enfin, et principalement, pour des motifs d'humanité pour ainsi dire.

Le traitement des sécrétions purulentes des organes génito-urinaires consiste généralement en des lavages pratiqués avec des antiseptiques; or ceux-ci ou bien se fixent sur les leucocytes, ou bien les transforment, de telle sorte qu'ils deviennent impropres à toute préparation de nucléine; et ce serait trop demander que de chercher cette source de leucocytes dans l'expérimentation hospitalière. C'est pourquoi je dois, à cette occasion, rendre hom-

mage à l'obligeance de M. le Professeur Guyon, qui a mis à ma disposition, dans les limites du possible, toutes les ressources qui pouvaient se rencontrer dans le service de Clinique spéciale qu'il dirige à l'hôpital Necker, afin de me permettre de mener à bonne fin cette première partie de mon travail.

Enfin, je dois rappeler, pour mémoire, que j'ai été fréquemment appelé par MM. les chefs du Service de santé des Hôpitaux à pratiquer l'analyse de divers produits pathologiques. Ces sortes de travaux, destinés à fixer des points de diagnostic ou à éclairer quelques questions de thérapeutique, représentent plutôt des analyses professionnelles spéciales que des découvertes scientifiques, et n'ont pas été publiés isolément. Un certain nombre d'entre eux cependant sont cités dans des leçons cliniques faites notamment par MM. les Professeurs Guyon, Tarnier et Dieulafoy.

TABLE DES MATIÈRES.

I. — TRAVAUX DE CHIMIE MINÉRALE.

II. — Travaux de Chimie organique.

III. — Travaux de Chimie pathologique.

28119 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.